#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



# 1 CONTROL CONT

(43) Date de la publication internationale 28 octobre 2004 (28.10.2004)

**PCT** 

# (10) Numéro de publication internationale WO 2004/091474 A3

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C07J 75/00, 21/00, 1/00, 51/00, A61K 31/566, 31/568, 7/48, A61P 17/00
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2004/000847

- (22) Date de dépôt international : 6 avril 2004 (06.04.2004)
- (25) Langue de dépôt :

francai

(26) Langue de publication :

français

- (30) Données relatives à la priorité :
  03 04282 7 avril 2003 (07.04.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): MAY-OLY SPINDLER [FR/FR]; 6 avenue de l'Europe, B.P. 51, F-78401 Chatou Cedex (FR).

- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): CRITON, Marc [FR/FR]; 721 rue du Pré aux Clercs, Le Ségur D2, F-34090 Montpellier (FR). GLOUX, Damien [FR/FR]; 101 rue Jean Perrin, F-34090 Montpellier (FR). MON-TERO, Jean-Louis [FR/FR]; Villa Axyane, F-34270 Valfaunes (FR).
- (74) Mandataires: CORIZZI, Valérie etc.; Cabinet Ores, 36 rue de Saint Petersbourg, F-75008 Paris (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title: METHODS FOR THE PREPARATION OF DHEA DERIVATIVES
- (54) Titre: PROCEDES DE PREPARATION DE DERIVES DE LA DHEA

- (57) Abstract: The invention relates to a method for the production of DHEA derivatives, such as 7-oxo-DHEA and 7-hydroxy-DHEA, from DHEA itself.
- (57) Abrégé: Procédé de préparation de dérivés de la DHEA, tels que la 7-oxo-DHEA et la 7-hydroxy-DHEA, à partir de la DHEA elle-même.

(2)

A...STEP 1 B...STEP 2 C...STEP 3 D...STEP 4



MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Publiée:

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues
- (88) Date de publication du rapport de recherche internationale: 16 décembre 2004

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No T/FR2004/000847 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07J75/00 C07J21/00 C07J1/00 C07J51/00 A61K31/566 A61K31/568 A61K7/48 A61P17/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC **B. FIELDS SEARCHED** Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07J A61K A61P Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Category ° Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No. WO 03/002124 A (ZHONGSHAN UNIVERSITY, X 1-23 PEOP. REP. CHINA; XI'AN DISAI BIOLOGY PHARMACEUTI) 9 January 2003 (2003-01-09) page 2; claim 1 Α WO 02/064614 A (CAVEZZA ALEXANDRE ;WOHLFROMM VALERIE (FR); DALKO MARIA (FR); OREAL) 22 August 2002 (2002-08-22) claims; examples WO 01/72767 A (GALEY JEAN BAPTISTE ;DALKO Α 1-23 MARIA (FR); OREAL (FR)) 4 October 2001 (2001-10-04) claims Α WO 97/10255 A (ESTEE LAUDER INC) 20 March 1997 (1997-03-20) 1-23 page 4 - page 8 -/--

Y Further documents are listed in the continuation of box C.	χ Patent family members are listed in annex.
° Special categories of cited documents :	
*A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  *E' earlier document but published on or after the international filing date  *L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  *O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  *P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	<ul> <li>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>*&amp;* document member of the same patent family</li> </ul>
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 October 2004	18/10/2004
Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	
Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Fazzi, R

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No F/FR2004/000847

C.(Continu	Itinuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °		<del></del>	Relevant to claim No.	
			The state of the s	
A	EP 0 555 845 A (MITSUBISHI CHEM IND) 18 August 1993 (1993-08-18) page 38; example 12		1-23	
A	LARDY, HENRY ET AL: "Ergosteroids II: biologically active metabolites and synthetic derivative of dehydroepiandrosterone" STEROIDS, 63(3), 158-165, 1998, XP002264107 cited in the application the whole document		1-23	
A	ADAMCZYK, MACIEJ ET AL: "Characterization of Protein-Hapten Conjugates. 1. Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry of Immuno BSA-Hapten Conjugates and Comparison with Other Characterization Methods" BIOCONJUGATE CHEMISTRY, 5(6), 631-5, 1994, XP002264108 page 633; example 9; table 1		1-23	
A	PETTIT, GEORGE R. ET AL: "Steroids and related natural products. 104. Bufadienolides. 36. Synthesis of bufalitoxin and bufotoxin" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 52(16), 3573-8, 1987, XP002264109 page 3575; examples 12B,13B,14		1-23	

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (January 2004)

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

nformation on patent family members

International Application No 1/FR2004/000847

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 2003002124	Α	09-01-2003	CN WO US	1348764 A 03002124 A1 2004171594 A1	15-05-2002 09-01-2003 02-09-2004
WO 02064614	A	22-08-2002	FR EP WO US	2820745 A1 1362057 A1 02064614 A1 2004133020 A1	16-08-2002 19-11-2003 22-08-2002 08-07-2004
WO 0172767	A	04-10-2001	FR AU WO	2806725 A1 4427801 A 0172767 A1	28-09-2001 08-10-2001 04-10-2001
WO 9710255	A	20-03-1997	US AT AU CA DE EP ES HK US WO US ZA	5736537 A 195527 T 712977 B2 6966996 A 2231781 A1 69609868 D1 69609868 T2 0876391 A1 2151180 T3 1015794 A1 123637 A 6025347 A 9710255 A1 6284750 B1 9607704 A	07-04-1998 15-09-2000 18-11-1999 01-04-1997 20-03-1997 21-09-2000 15-03-2001 11-11-1998 16-12-2000 12-01-2001 12-03-2003 15-02-2000 20-03-1997 04-09-2001 27-05-1997
EP 0555845	A	18-08-1993	CA EP JP JP US	2089194 A1 0555845 A2 2746041 B2 5286993 A 5391776 A	15-08-1993 18-08-1993 28-04-1998 02-11-1993 21-02-1995

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C07J75/00 C07J21/00

A61K31/568

A61K7/48

C07J1/00 A61P17/00 C07J51/00

A61K31/566

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

#### B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C07J A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

Catégorie °	NTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées				
X	WO 03/002124 A (ZHONGSHAN UNIVERSITY, PEOP. REP. CHINA;XI'AN DISAI BIOLOGY PHARMACEUTI) 9 janvier 2003 (2003-01-09) page 2; revendication 1	1-23				
Α .	WO 02/064614 A (CAVEZZA ALEXANDRE; WOHLFROMM VALERIE (FR); DALKO MARIA (FR); OREAL) 22 août 2002 (2002-08-22) revendications; exemples					
A	WO 01/72767 A (GALEY JEAN BAPTISTE ;DALKO MARIA (FR); OREAL (FR)) 4 octobre 2001 (2001-10-04) revendications	1-23				
A	WO 97/10255 A (ESTEE LAUDER INC) 20 mars 1997 (1997-03-20) page 4 - page 8	1-23				

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
° Catégories spéciales de documents cités:	
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens  "P" document publié avant la date de dépôt international, mais	T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  X' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément  Y' document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier  &' document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 octobre 2004	18/10/2004
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (431-70) 240 Tr. octobre	Fonctionnaire autorisé
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fazzi, R

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Pemande Internationale No 1/FR2004/000847

C.(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	-C1/FR20	/FR2004/000847		
Catégorie 9		fA-			
	per des concerns i muicauon des passages per	unents	no. des revendications visées		
A	EP 0 555 845 A (MITSUBISHI CHEM IND) 18 août 1993 (1993-08-18) page 38; exemple 12		1-23		
A	LARDY, HENRY ET AL: "Ergosteroids II: biologically active metabolites and synthetic derivative of dehydroepiandrosterone" STEROIDS, 63(3), 158-165, 1998, XP002264107 cité dans la demande le document en entier		1-23		
	ADAMCZYK, MACIEJ ET AL: "Characterization of Protein-Hapten Conjugates. 1. Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry of Immuno BSA-Hapten Conjugates and Comparison with Other Characterization Methods" BIOCONJUGATE CHEMISTRY, 5(6), 631-5, 1994, XP002264108 page 633; exemple 9; tableau 1		1-23		
	PETTIT, GEORGE R. ET AL: "Steroids and related natural products. 104. Bufadienolides. 36. Synthesis of bufalitoxin and bufotoxin" JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, 52(16), 3573-8, 1987, XP002264109 page 3575; exemples 12B,13B,14		1-23		

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième teuille) (Janvier 2004)

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

.Demande Internationale No
T/FR2004/000847

<del></del>				.004/ 00064/		
Document brevet cité au rapport de recherche		te de cation	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication	
WO 2003002124	A 09-	01-2003 C ฟ บ	0 0300212	24 A1	15-05-2002 09-01-2003 02-09-2004	
WO 02064614	A 22-	08-2002 F E W U	P 136205 0 0206461	57 A1 14 A1	16-08-2002 19-11-2003 22-08-2002 08-07-2004	
WO 0172767	A 04-:	10-2001 FI AI W	J 442780	1 A	28-09-2001 08-10-2001 04-10-2001	
WO 9710255	A 20-0	D3-1997 US AI AI AI DE DE EF ES HK II US WO US	19552 J 71297 J 696699 A 223178 6960986 6960986 087639 215118 101579 12363 602534 971025 628475	7 T 7 B2 6 A 1 A1 8 D1 8 T2 1 A1 0 T3 4 A1 7 A 7 A 5 A1 0 B1	07-04-1998 15-09-2000 18-11-1999 01-04-1997 20-03-1997 21-09-2000 15-03-2001 11-11-1998 16-12-2000 12-01-2001 12-03-2003 15-02-2000 20-03-1997 04-09-2001 27-05-1997	
EP 0555845	A 18-0	8-1993 CA EP JP JP US	055584 274604 528699	5 A2 1 B2 3 A	15-08-1993 18-08-1993 28-04-1998 02-11-1993 21-02-1995	